

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-095808

(43)Date of publication of application : 04.04.2000

(51)Int.Cl. C08F 4/64
C08F 10/06

(21)Application number : 11-204645

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1999

(72)Inventor : KANZAWA MITSUGI
MACHIDA SHUJI
TATSUMI FUMIO

(30)Priority

Priority number : 10210104 Priority date : 24.07.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF PROPYLENE-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively and efficiently produce a polypropylene-based polymer having high melt strain, excellent in moldability and processability and especially suitable for molding of sheet, etc., by (co)polymerizing propylene in the presence of a specific catalyst system.

SOLUTION: Propylene is homopolymerized or copolymerized with a monomer selected from ethylene and a 4-20C α -olefin in the presence of a polymerization catalyst comprising (A) two or more kinds of compounds selected compounds of the group IV of the periodic table having indenyl skeleton and (B) a compound selected from (i) an aluminumoxy compound and (ii) an ionic compound capable of converting to a cation by reacting with the component A to provide the objective polymer in which melt strain MS (g) at 230°C and intrinsic viscosity $[\eta]$ (dl/g) at 135°C in tetralin satisfy the formula: $\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ and $[\eta]$ is 0.1-15 dl/g. A combination, etc., of Hoechst type zirconium complex with Hoechst type hafnium complex is preferable as the component A.

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-95808

(P2000-95808A)

(43)公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51)Int.Cl'

C08F 4/64
10/06

識別記号

F I

C08F 4/64
10/06

マーク(参考)

(21)出願番号		(71)出願人	
(22)出願日		000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号	
(31)優先権主張番号		(72)発明者	
(32)優先日		特願平10-210104 神澤 貢 千葉県市原市姉崎海岸1番地1	
(33)優先権主張国		(72)発明者	
日本 (JP)		町田 修司 千葉県市原市姉崎海岸1番地1	
		(72)発明者	
		異 宮美男 千葉県市原市姉崎海岸1番地1	
		(74)代理人	
		100078732 弁理士 大谷 保	

(54)【発明の名称】 プロピレン系重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 溶融張力が高く、成形加工性に優れ、特に大型プローチ成形や厚物発泡体などの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 特定のメタロセン系重合触媒の存在下、*

$\log MS = 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ (I)
の関係を満たし、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.1~15.0デシリットル/gのプロピレン系重合体を製造する。

* プロピレンを単独重合またはエチレン及び炭素数4~20のオーオレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマーと共に重合させて、温度230°Cにおいて測定した溶融張力MS (g) とテトラリン溶媒中、温度135°Cにおいて測定した極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g) とが、式(I)

(2)

特開2000-95808

1

2

【特許請求の範囲】

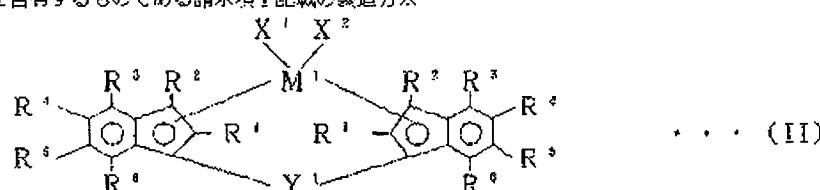
【請求項1】 (A) インデニル骨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなる重合触媒の存在下、プロピレンを単

10 g MS $\geq 3.17 \times 10^3$ [カ] - 0.68 (I)

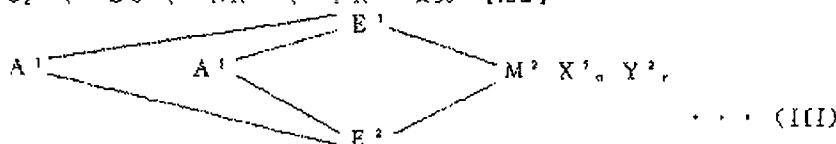
の関係を満たし、かつ極限粘度 [カ] が 0.1 ~ 15.0 デ

シリットル/g の範囲にあるプロピレン系重合体の製造方法。

【請求項2】 重合触媒が、さらに(C) 有機アルミニウム化合物を含有するものである請求項1記載の製造方



【式中】 R¹ ~ R⁶ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、R' と R'', R¹ と R' 及び R'' と R¹ のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成しており、X¹ 及び X² はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、Y¹ は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹¹-、-PR¹¹- ★30 【化2】



【式中】 M¹ はチタン、ジルコニウム又はハウニウムを示し、E¹ 及び E² はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹ 及び A² を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なるあっていてもよく、X¹ は二結合性の配位子を示し、X¹ が複数ある場合、複数の X¹ は同じでも異なるあっていてもよく、他の X²、E¹、E² 又は Y¹ と架橋していくてもよく、他の X²、E¹、E² 又は Y¹ と架橋していくてもよい。Y¹ はルイス塩基を示し、Y¹ が複数ある場合、複数の Y¹ は同じでも異なるあっていてもよく、他の X²、E¹、E² 又は Y¹ と架橋していくてもよく、A¹ 及び A² は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20

* 独重合またはエチレン及び炭素数 4 ~ 20 の α-オレフインからなる群から選ばれた 1 構以上のモノマーと共に重合させることを特徴とする、温度 230°Cにおいて測定した溶融張力 MS (g) とテトラリン溶媒中、温度 135°Cにおいて測定した極限粘度 [カ] (デシリットル/g) とが、式 (I)

10 【請求項3】 (A) 成分の遷移金属化合物が、(A-1) 一般式(II)

【化1】

20 ★¹¹-、-P(O)R¹¹-、-BR¹¹- 又は-A1R¹¹- を示し、R¹¹ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示す。M¹ はチタン、ジルコニウム又はハウニウムを示す。】で表される遷移金属化合物、(A-2) 上記一般式(II)において、R¹ と R¹、R¹ と R¹ 及び R¹ と R¹ のいずれの組も環を形成していないインデニル骨格を有する遷移金属化合物及びそれに対応する 4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル骨格を有する遷移金属化合物、並びに(A-3) 一般式(III)

★30 【化2】

のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹¹-、-PR¹¹-、-P(O)R¹¹-、-BR¹¹- 又は-A1R¹¹- を示し、R¹¹ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なるあっていてもよい。n は 1 ~ 5 の整数で [(M¹ の原子量) - 2] を示し、r は 1 ~ 3 の整数を示す。】で表される遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種である請求項1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項4】 (A) 成分の遷移金属化合物が、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びハウニウム化合物の中から選ばれた少なくとも二種の遷移金属が異なる化合物である請求項1、2 又は 3 記載の製造方法。

50

(3)

特開2000-95808

3

4

【請求項5】 (A) 成分の遷移金属化合物が、ジルコニウム化合物1.0～99.9モル%を含有するものである請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 重合触媒として、(A) 成分及び(B) 成分の少なくとも一種が担体に固定されてなる担持触媒を用いる請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項7】 プロピレン系重合体のメルトイソイデックスが、0.005～1000g/10分であり、該重合体を形成するモノマーがプロピレン70～100モル%とエチレン及び炭素数4～20のα-オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマー0～30モル%とかなる請求項1又は2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプロピレン系重合体の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、溶融張力が高く、成形加工性に優れ、特に大型プロー成形、厚物発泡体、シートなどの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリプロピレンは、(1) 剛性などの機械的強度が高く、そのバランスに優れる、(2) 化学的に安定で、耐候性に優れ、化学薬品などに侵されにくい、(3) 高融点で耐熱性に優れる、などの特性を有することから、各種成形体、例えばシート、フィルム、射出成形体などとして、様々な分野において広く用いられている。しかしながら、このポリプロピレンの利用分野をさらに拡大するには、押出成形特性の改良が必要である。すなわち、ポリプロピレンは、溶融押出しの際、溶融張力が小さいため、ドローダウンが発生しやすく、大型プロー成形体を製造するには限界があった。また、成形体の軽量化、断熱性、制振性などの要求が高まり、耐熱性を有するポリプロピレン発泡成形体が望まれているが、従来のポリプロピレンでは、溶融張力が不足し、充分に満足しうる発泡成形体を得ることができないのが実状であった。

【0003】 ところで、ポリプロピレンの溶融張力を改良し、溶融加工性を向上させる方法としては、これまで、(1) 溶融張力の高い高分子量の高密度ポリエチレンを混合する方法(特開平6-55868号公報)、(2) クロム系触媒によって製造される溶融張力の高い高密度ポリエチレンを混合する方法(特開平8-92438号公報)、(3) 一般的な高圧ラジカル重合法により製造される低密度ポリエチレンを混合する方法、(4) 一般的なポリプロピレンに光照射することにより溶融張力を高める方法、(5) 一般的なポリプロピレンに架橋剤や過酸化物の存在下、光照射することにより溶*

*融張力を高める方法、(6) 一般的なポリプロピレンにスチレンなどのラジカル重合性モノマーをグラフトする方法、(7) プロピレンとポリエンを共重合させる方法(特開平5-194778号公報)などが試みられている。

【0004】 しかしながら、前記(1)～(3)の方法においては、溶融張力を高める成分の弾性率、強度、耐熱性が不足するため、ポリプロピレン本来の特徴が損なわれるのを免れない。また、前記(4)及び(5)の方法においては、副反応として起こる架橋反応を制御することが困難であって、ゲルの発生により外観不良や機械特性に悪影響が生じる上、成形加工性を任意に制御することに限界があり、制御範囲が狭いという問題がある。さらに、前記(6)の方法においては、ポリプロピレンの化学的安定性が損なわれ、しかもスチレン系のグラフト体では樹脂リサイクル性に問題が生じ、また、前記(7)の方法においては、溶融張力の改良効果が小さく、充分な効果が發揮されない上、ゲルの発生も懸念される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような状況下で、溶融張力が高く、成形加工性に優れ、特にシート、大型プロー成形体や厚物発泡体などの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、特定の触媒系の存在下にプロピレンを単独重合又は他のオレフィン系モノマーと共に共重合することにより、溶融張力と極限粘度とが特定の関係にあり、かつ特定の極限粘度を有するプロピレン系重合体が得られ、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A) インデニル旨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、場合により用いられる(C) 有機アルミニウム化合物とを含有してなる重合触媒の存在下、プロピレンを単独重合またはエチレン及び炭素数4～20のα-オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマーと共に重合させることを特徴とする。温度230℃において測定した溶融張力MS(g)とテトラリソル媒中、温度135℃において測定した極限粘度[η]([シリットル/g])とが、式(1)

$$10gMS \geq 3.17 \times 10g[\eta] - 0.68 \quad (1)$$

の関係を満たし、かつ極限粘度[η]が0.1～15.0デシシリットル/gの範囲にあるプロピレン系重合体の製造

(4)

特開2000-95808

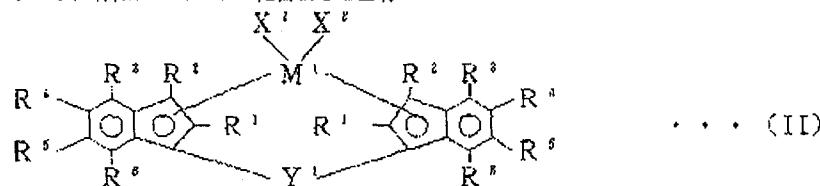
5

6

方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、重合触媒として、(A) インデニル基を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換し得るイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、更に必要により(C) 有機アルミニウム化合物とを含有*



【0009】〔式中、R¹～R⁶は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、R¹とR²、R³とR⁴及びR⁵とR⁶のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成してあり、X¹及びX²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Y¹は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹¹-、-PR¹²-、-P(O)R¹³-、-BR¹⁴-又は-A₁R¹⁵-を示し、R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示す。M¹はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕で表される遷移金属化合物である。

【0010】この遷移金属化合物は、BASF型錯体として知られている化合物である。前記一般式(II)において、R¹～R⁶のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。X¹及びX²はたがいに同一であっても異なってもよい。一方Y¹は二つの配位子を結合する二価の基であって、そのうちの炭素数1～20の二価の炭化水素基としては、例えばメチレン基；ジメチルメチレン基；1,2-エチレン基；ジメチル-1,2-エチレン基；1,4-テトラメチレン基；1,2-シクロプロピレン基などのアルキレン基、ジフェニルメチレン基などのアリールアルキレン基などが挙げられ、炭素数1～20の二価のハロゲン含有炭化水素基としては、例えばクロロエチレン基、クロロメチレン基などが挙げられる。また、二価の珪素含有基としては、例えばメチルシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などが挙げられる。さらに、ゲルマニウム含有基、スズ含有基としては、上記珪素含有基において、珪素をゲルマニウム、スズに変換した基を挙げることができる。なお、Y¹で結合されている二つの配位子は通常同一であるが、場合により異なっていてもよい。

【0012】この(A-1)成分の一般式(II)で表される遷移金属化合物としては、立体規則性向上的点からラセミ体であることが好ましく、例えば、特開平6-184179号公報、特開平6-345809号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。具体的としては、rac-ジメチルシリランジイルビス-1-(2-メチル-4,5-ベンジインデニル)-ジルコニ

*するものが用いられる。上記(A)成分のインデニル基を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種としては、例えば下記の(A-1)成分、(A-2)成分及び(A-3)成分の中から選ばれた少なくとも二種を好ましく挙げることができる。

(A-1)成分：(A-1)成分は、一般式(II)

【0008】

【化3】

(5)

特開2000-95808

8

ウムジクロリド、rac-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-シリコニアムジクロリド、rac-エタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-シリコニアムジクロリド、rac-ブタジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-シリコニアムジクロリド、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(4,5-ベンゾインデニル)-シリコニアムジクロリド、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル- α -メチル- α -アセナフトインデニル)-シリコニアムジクロリド、rac-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル- α -アセナフトインデニル)-シリコニアムジクロリドなどのベンゾインデニル型又はアセナフトインデニル型化合物、及びこれらの化合物におけるシリコニアムをチタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。このうち、立体規則性向上の点から、少なくとも2位が置換基であることが好ましい。

(A-2) 成分:

【0013】(A-2)成分は、前記一般式(II)において、R' と R'', R' と R'' 及び R' と R° のいずれの組も環を形成していないインデニル骨格を有する遷移金属化合物又はそれに対応する4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル骨格を有する遷移金属化合物である。この遷移金属化合物は、ヘキスト型錯体として知られている化合物である。この(A-2)成分の遷移金属化合物としては、BASF型と同様にラセミ体であることが好ましく、例えば、特開平4-268308号公報、同5-306304号公報、同6-100579号公報、同6-157661号公報、同7-149815号公報、同7-188318号公報、同7-258321号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。

【0014】具体例としては、ジメチルシランジイルーピス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-シルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルーピス-1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-シルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルーピス-1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)-シルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルーピス-1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイルーピス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)-シルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイルーピス-1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-シルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイルーピス-1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)-シルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイルーピス-1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]-シルコニウムジクロリド、

Dなどのアリール置換体、rac-ジメチルシリレンーピス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンーピス-1-(2-メチル-4-イソプロビルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンーピス-1-(2-メチル-4-第三ブチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリレンーピス-1-(2-メチル-4-イソプロビルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンーピス-1-(2-エチル-4-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンーピス-1-(2, 4-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンーピス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル)-ジルコニウムジメチルなどの2, 4-位置換体、rac-ジメチルシリレンーピス-1-(4, 7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1, 2-エタンジイル-ピス-1-(2-メチル-4, 7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、

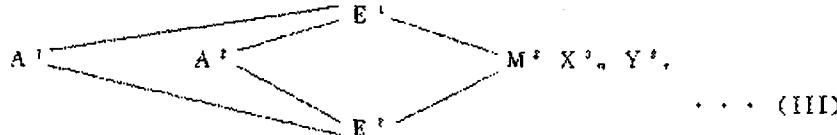
rac-ジメチルシリレンーピス-1-(3, 4, 7-トリメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1, 2-エタンジイル-ピス-1-(4, 7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1, 2-ブタンジイル-ピス-1-(4, 7-ジメチルインデニル)-ジルコニウムジクロリドなどの4, 7-位、2, 4, 7-位又は3, 4, 7-位置換体、ジメチルシランジイル-ピス-1-(2-メチル-4, 6-ジイソプロビルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ピス-1-(2-メチル-4, 6-ジイソプロビルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4, 6-ジイソプロビルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1, 2-エタジイル-ピス-1-(2-メチル-4, 6-ジイソプロビルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4, 6-ジイソプロビルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-1, 2-エタジイル-ピス-1-(2-メチル-4, 6-ジイソプロビルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ピス-1-(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス-

(5)

特開2000-95808

9

(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-イソデニル) -ジルコニウムジメチル, rac-エチレン-ビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-イソデニル) -ジルコニウムジメチル, rac-エチレン-ビス-(4, 7-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-イソデニル) -ジルコニウムジクロリドなどの4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル化合物など、及びこれらの化合物におけるジルコニウムを*



【0016】〔式中、M[±] はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、E¹ 及びE² はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹ 及びA² を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっていてもよく、X¹ は1結合性の配位子を示し、X² が複数ある場合、複数のX² は同じでも異なっていてもよく、他のX³、E³、E⁴ 又はY¹ と架橋していてもよい。Y² はルイス塩基を示し、Y² が複数ある場合、複数のY² は同じでも異なっていてもよく、他のY³、E³、E⁴ 又はX¹ と架橋している場合、複数のY³ は同じでも異なっていてもよく、A¹ 及びA² は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ガルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹¹-、-PR¹¹-、-P(O)R¹¹-、-BR¹¹-又は-A¹R¹¹-を示し、R¹¹ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。q は1～7の整数で〔(M[±] の原子量)-2〕を示し、r は0～3の整数を示す。〕で表される遷移金属化合物(以下、二重架橋型錯体と称することがある。)である。

【0017】前記一般式(III)において、M[±] はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。E¹ 及びE² は上述のようにそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基(-N<)、ホスフィド基(-P<)、炭化水素基(>CR-、>C<)及び珪素含有基(>SiR-、>Si<)（但し、R は水素または炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である）の中から選ばれた配位子を示し、A¹ 及びA² を介して架橋構造を形成している。また、E³ 及びE⁴ はたがいに同一

*チタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。このうち、立体規則性向上の点から、少なくとも4位が置換基であることが好ましく、少なくとも2、4位が置換基であることがさらに好ましい。

(A-3) 成分：(A-3) 成分は、一般式(III)

【0015】

【化4】

でも異なっていてもよい。このE³ 及びE⁴ としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

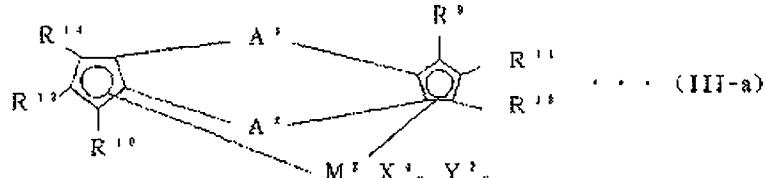
【0018】また、X¹ で示される結合性配位子の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。このX¹ が複数ある場合、複数のX¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX²、E² 又はY² と架橋している場合、複数のY² は同じでも異なっていてもよく、他のY³、E³、E⁴ 又はX³ と架橋している場合、複数のX³ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁴、E⁴ 又はY⁴ と架橋している場合、複数のY⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁵、E⁵、E⁶ 又はX⁵ と架橋している場合、複数のX⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁶、E⁶ 又はY⁶ と架橋している場合、複数のY⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁷、E⁷、E⁸ 又はX⁷ と架橋している場合、複数のX⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁸、E⁸ 又はY⁸ と架橋している場合、複数のY⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁹、E⁹、E¹⁰ 又はX⁹ と架橋している場合、複数のX⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁰、E¹⁰ 又はY¹⁰ と架橋している場合、複数のY¹⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹¹、E¹¹、E¹² 又はX¹¹ と架橋している場合、複数のX¹¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹²、E¹² 又はY¹² と架橋している場合、複数のY¹² は同じでも異なっていてもよく、他のY¹³、E¹³、E¹⁴ 又はX¹³ と架橋している場合、複数のX¹³ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁴、E¹⁴ 又はY¹⁴ と架橋している場合、複数のY¹⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹⁵、E¹⁵、E¹⁶ 又はX¹⁵ と架橋している場合、複数のX¹⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁶、E¹⁶ 又はY¹⁶ と架橋している場合、複数のY¹⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹⁷、E¹⁷、E¹⁸ 又はX¹⁷ と架橋している場合、複数のX¹⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁸、E¹⁸ 又はY¹⁸ と架橋している場合、複数のY¹⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹⁹、E¹⁹、E²⁰ 又はX¹⁹ と架橋している場合、複数のX¹⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX²⁰、E²⁰ 又はY²⁰ と架橋している場合、複数のY²⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY²¹、E²¹、E²² 又はX²¹ と架橋している場合、複数のX²¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX²²、E²² 又はY²² と架橋している場合、複数のY²² は同じでも異なっていてもよく、他のY²³、E²³、E²⁴ 又はX²³ と架橋している場合、複数のX²³ は同じでも異なっていてもよく、他のX²⁴、E²⁴ 又はY²⁴ と架橋している場合、複数のY²⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY²⁵、E²⁵、E²⁶ 又はX²⁵ と架橋している場合、複数のX²⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX²⁶、E²⁶ 又はY²⁶ と架橋している場合、複数のY²⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY²⁷、E²⁷、E²⁸ 又はX²⁷ と架橋している場合、複数のX²⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX²⁸、E²⁸ 又はY²⁸ と架橋している場合、複数のY²⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY²⁹、E²⁹、E³⁰ 又はX²⁹ と架橋している場合、複数のX²⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX³⁰、E³⁰ 又はY³⁰ と架橋している場合、複数のY³⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY³¹、E³¹、E³² 又はX³¹ と架橋している場合、複数のX³¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX³²、E³² 又はY³² と架橋している場合、複数のY³² は同じでも異なっていてもよく、他のY³³、E³³、E³⁴ 又はX³³ と架橋している場合、複数のX³³ は同じでも異なっていてもよく、他のX³⁴、E³⁴ 又はY³⁴ と架橋している場合、複数のY³⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY³⁵、E³⁵、E³⁶ 又はX³⁵ と架橋している場合、複数のX³⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX³⁶、E³⁶ 又はY³⁶ と架橋している場合、複数のY³⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY³⁷、E³⁷、E³⁸ 又はX³⁷ と架橋している場合、複数のX³⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX³⁸、E³⁸ 又はY³⁸ と架橋している場合、複数のY³⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY³⁹、E³⁹、E⁴⁰ 又はX³⁹ と架橋している場合、複数のX³⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁴⁰、E⁴⁰ 又はY⁴⁰ と架橋している場合、複数のY⁴⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁴¹、E⁴¹、E⁴² 又はX⁴¹ と架橋している場合、複数のX⁴¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁴²、E⁴² 又はY⁴² と架橋している場合、複数のY⁴² は同じでも異なっていてもよく、他のY⁴³、E⁴³、E⁴⁴ 又はX⁴³ と架橋している場合、複数のX⁴³ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁴⁴、E⁴⁴ 又はY⁴⁴ と架橋している場合、複数のY⁴⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁴⁵、E⁴⁵、E⁴⁶ 又はX⁴⁵ と架橋している場合、複数のX⁴⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁴⁶、E⁴⁶ 又はY⁴⁶ と架橋している場合、複数のY⁴⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁴⁷、E⁴⁷、E⁴⁸ 又はX⁴⁷ と架橋している場合、複数のX⁴⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁴⁸、E⁴⁸ 又はY⁴⁸ と架橋している場合、複数のY⁴⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁴⁹、E⁴⁹、E⁵⁰ 又はX⁴⁹ と架橋している場合、複数のX⁴⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁵⁰、E⁵⁰ 又はY⁵⁰ と架橋している場合、複数のY⁵⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁵¹、E⁵¹、E⁵² 又はX⁵¹ と架橋している場合、複数のX⁵¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁵²、E⁵² 又はY⁵² と架橋している場合、複数のY⁵² は同じでも異なっていてもよく、他のY⁵³、E⁵³、E⁵⁴ 又はX⁵³ と架橋している場合、複数のX⁵³ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁵⁴、E⁵⁴ 又はY⁵⁴ と架橋している場合、複数のY⁵⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁵⁵、E⁵⁵、E⁵⁶ 又はX⁵⁵ と架橋している場合、複数のX⁵⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁵⁶、E⁵⁶ 又はY⁵⁶ と架橋している場合、複数のY⁵⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁵⁷、E⁵⁷、E⁵⁸ 又はX⁵⁷ と架橋している場合、複数のX⁵⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁵⁸、E⁵⁸ 又はY⁵⁸ と架橋している場合、複数のY⁵⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁵⁹、E⁵⁹、E⁶⁰ 又はX⁵⁹ と架橋している場合、複数のX⁵⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁶⁰、E⁶⁰ 又はY⁶⁰ と架橋している場合、複数のY⁶⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁶¹、E⁶¹、E⁶² 又はX⁶¹ と架橋している場合、複数のX⁶¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁶²、E⁶² 又はY⁶² と架橋している場合、複数のY⁶² は同じでも異なっていてもよく、他のY⁶³、E⁶³、E⁶⁴ 又はX⁶³ と架橋している場合、複数のX⁶³ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁶⁴、E⁶⁴ 又はY⁶⁴ と架橋している場合、複数のY⁶⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁶⁵、E⁶⁵、E⁶⁶ 又はX⁶⁵ と架橋している場合、複数のX⁶⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁶⁶、E⁶⁶ 又はY⁶⁶ と架橋している場合、複数のY⁶⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁶⁷、E⁶⁷、E⁶⁸ 又はX⁶⁷ と架橋している場合、複数のX⁶⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁶⁸、E⁶⁸ 又はY⁶⁸ と架橋している場合、複数のY⁶⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁶⁹、E⁶⁹、E⁷⁰ 又はX⁶⁹ と架橋している場合、複数のX⁶⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁷⁰、E⁷⁰ 又はY⁷⁰ と架橋している場合、複数のY⁷⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁷¹、E⁷¹、E⁷² 又はX⁷¹ と架橋している場合、複数のX⁷¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁷²、E⁷² 又はY⁷² と架橋している場合、複数のY⁷² は同じでも異なっていてもよく、他のY⁷³、E⁷³、E⁷⁴ 又はX⁷³ と架橋している場合、複数のX⁷³ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁷⁴、E⁷⁴ 又はY⁷⁴ と架橋している場合、複数のY⁷⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁷⁵、E⁷⁵、E⁷⁶ 又はX⁷⁵ と架橋している場合、複数のX⁷⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁷⁶、E⁷⁶ 又はY⁷⁶ と架橋している場合、複数のY⁷⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁷⁷、E⁷⁷、E⁷⁸ 又はX⁷⁷ と架橋している場合、複数のX⁷⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁷⁸、E⁷⁸ 又はY⁷⁸ と架橋している場合、複数のY⁷⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁷⁹、E⁷⁹、E⁸⁰ 又はX⁷⁹ と架橋している場合、複数のX⁷⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁸⁰、E⁸⁰ 又はY⁸⁰ と架橋している場合、複数のY⁸⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁸¹、E⁸¹、E⁸² 又はX⁸¹ と架橋している場合、複数のX⁸¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁸²、E⁸² 又はY⁸² と架橋している場合、複数のY⁸² は同じでも異なっていてもよく、他のY⁸³、E⁸³、E⁸⁴ 又はX⁸³ と架橋している場合、複数のX⁸³ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁸⁴、E⁸⁴ 又はY⁸⁴ と架橋している場合、複数のY⁸⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁸⁵、E⁸⁵、E⁸⁶ 又はX⁸⁵ と架橋している場合、複数のX⁸⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁸⁶、E⁸⁶ 又はY⁸⁶ と架橋している場合、複数のY⁸⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁸⁷、E⁸⁷、E⁸⁸ 又はX⁸⁷ と架橋している場合、複数のX⁸⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁸⁸、E⁸⁸ 又はY⁸⁸ と架橋している場合、複数のY⁸⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁸⁹、E⁸⁹、E⁹⁰ 又はX⁸⁹ と架橋している場合、複数のX⁸⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁹⁰、E⁹⁰ 又はY⁹⁰ と架橋している場合、複数のY⁹⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁹¹、E⁹¹、E⁹² 又はX⁹¹ と架橋している場合、複数のX⁹¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁹²、E⁹² 又はY⁹² と架橋している場合、複数のY⁹² は同じでも異なっていてもよく、他のY⁹³、E⁹³、E⁹⁴ 又はX⁹³ と架橋している場合、複数のX⁹³ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁹⁴、E⁹⁴ 又はY⁹⁴ と架橋している場合、複数のY⁹⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁹⁵、E⁹⁵、E⁹⁶ 又はX⁹⁵ と架橋している場合、複数のX⁹⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁹⁶、E⁹⁶ 又はY⁹⁶ と架橋している場合、複数のY⁹⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁹⁷、E⁹⁷、E⁹⁸ 又はX⁹⁷ と架橋している場合、複数のX⁹⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX⁹⁸、E⁹⁸ 又はY⁹⁸ と架橋している場合、複数のY⁹⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY⁹⁹、E⁹⁹、E¹⁰⁰ 又はX⁹⁹ と架橋している場合、複数のX⁹⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁰⁰、E¹⁰⁰ 又はY¹⁰⁰ と架橋している場合、複数のY¹⁰⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹⁰¹、E¹⁰¹、E¹⁰² 又はX¹⁰¹ と架橋している場合、複数のX¹⁰¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁰²、E¹⁰² 又はY¹⁰² と架橋している場合、複数のY¹⁰² は同じでも異なっていてもよく、他のY¹⁰³、E¹⁰³、E¹⁰⁴ 又はX¹⁰³ と架橋している場合、複数のX¹⁰³ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁰⁴、E¹⁰⁴ 又はY¹⁰⁴ と架橋している場合、複数のY¹⁰⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹⁰⁵、E¹⁰⁵、E¹⁰⁶ 又はX¹⁰⁵ と架橋している場合、複数のX¹⁰⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁰⁶、E¹⁰⁶ 又はY¹⁰⁶ と架橋している場合、複数のY¹⁰⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹⁰⁷、E¹⁰⁷、E¹⁰⁸ 又はX¹⁰⁷ と架橋している場合、複数のX¹⁰⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹⁰⁸、E¹⁰⁸ 又はY¹⁰⁸ と架橋している場合、複数のY¹⁰⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹⁰⁹、E¹⁰⁹、E¹¹⁰ 又はX¹⁰⁹ と架橋している場合、複数のX¹⁰⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹¹⁰、E¹¹⁰ 又はY¹¹⁰ と架橋している場合、複数のY¹¹⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹¹¹、E¹¹¹、E¹¹² 又はX¹¹¹ と架橋している場合、複数のX¹¹¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹¹²、E¹¹² 又はY¹¹² と架橋している場合、複数のY¹¹² は同じでも異なっていてもよく、他のY¹¹³、E¹¹³、E¹¹⁴ 又はX¹¹³ と架橋している場合、複数のX¹¹³ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹¹⁴、E¹¹⁴ 又はY¹¹⁴ と架橋している場合、複数のY¹¹⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹¹⁵、E¹¹⁵、E¹¹⁶ 又はX¹¹⁵ と架橋している場合、複数のX¹¹⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹¹⁶、E¹¹⁶ 又はY¹¹⁶ と架橋している場合、複数のY¹¹⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹¹⁷、E¹¹⁷、E¹¹⁸ 又はX¹¹⁷ と架橋している場合、複数のX¹¹⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹¹⁸、E¹¹⁸ 又はY¹¹⁸ と架橋している場合、複数のY¹¹⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹¹⁹、E¹¹⁹、E¹²⁰ 又はX¹¹⁹ と架橋している場合、複数のX¹¹⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹²⁰、E¹²⁰ 又はY¹²⁰ と架橋している場合、複数のY¹²⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹²¹、E¹²¹、E¹²² 又はX¹²¹ と架橋している場合、複数のX¹²¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹²²、E¹²² 又はY¹²² と架橋している場合、複数のY¹²² は同じでも異なっていてもよく、他のY¹²³、E¹²³、E¹²⁴ 又はX¹²³ と架橋している場合、複数のX¹²³ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹²⁴、E¹²⁴ 又はY¹²⁴ と架橋している場合、複数のY¹²⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹²⁵、E¹²⁵、E¹²⁶ 又はX¹²⁵ と架橋している場合、複数のX¹²⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹²⁶、E¹²⁶ 又はY¹²⁶ と架橋している場合、複数のY¹²⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹²⁷、E¹²⁷、E¹²⁸ 又はX¹²⁷ と架橋している場合、複数のX¹²⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹²⁸、E¹²⁸ 又はY¹²⁸ と架橋している場合、複数のY¹²⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹²⁹、E¹²⁹、E¹³⁰ 又はX¹²⁹ と架橋している場合、複数のX¹²⁹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹³⁰、E¹³⁰ 又はY¹³⁰ と架橋している場合、複数のY¹³⁰ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹³¹、E¹³¹、E¹³² 又はX¹³¹ と架橋している場合、複数のX¹³¹ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹³²、E¹³² 又はY¹³² と架橋している場合、複数のY¹³² は同じでも異なっていてもよく、他のY¹³³、E¹³³、E¹³⁴ 又はX¹³³ と架橋している場合、複数のX¹³³ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹³⁴、E¹³⁴ 又はY¹³⁴ と架橋している場合、複数のY¹³⁴ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹³⁵、E¹³⁵、E¹³⁶ 又はX¹³⁵ と架橋している場合、複数のX¹³⁵ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹³⁶、E¹³⁶ 又はY¹³⁶ と架橋している場合、複数のY¹³⁶ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹³⁷、E¹³⁷、E¹³⁸ 又はX¹³⁷ と架橋している場合、複数のX¹³⁷ は同じでも異なっていてもよく、他のX¹³⁸、E¹³⁸ 又はY¹³⁸ と架橋している場合、複数のY¹³⁸ は同じでも異なっていてもよく、他のY¹³⁹、E¹³⁹、E¹⁴⁰ 又はX^{139</sup}

[7]

特開2000-95808

12

の一般式(III)で表される遷移金属化合物において、E³ 及び E⁴ が置換シクロヘンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、A³ 及び A⁴ の架橋基の結合は、(1, 1') (2, 2') 二重架橋型であってもよく、(1, 2') (2, 1') 二重架橋型で



〔0022〕で表される二重架橋型ビスシクロベンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。上記一般式(III-a)において、 M^+ 、 A^1 、 A^2 、 q 及び α は上記と同じである。 X^1 は α 結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同じでも異なっていてもよく、他の X^1 又は Y' と架橋していてもよい。この X^1 の具体例としては、一般式(III)の X^1 の説明で例示したものと同じものを挙げることができる。 Y' はルイス塩基を示し、 Y' が複数ある場合、複数の Y' は同じでも異なっていてもよく、他の Y' 又は X^1 と架橋していてもよい。この Y' の具体例としては、一般式(III)の Y' の説明で例示したものと同じものを挙げができる。 $R^1 \sim R^{11}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～2の炭化水素基、炭素数1～2のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^1 \sim R^{11}$ はたがいに同一でも異なっていてもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。

〔0023〕この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が(1, 1') (2, 2') 二重架橋型及び(1, 2') (2, 1') 二重架橋型のいずれであってもよい。この一般式(III)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス(インデニル) シルコニウムシクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(インデニル) ジルコニウムシクロリド、(1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス(インデニル) シルコニウムシクロリド、(1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス(インデニル) ジルコニウムシクロリド、(1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル) ジルコニウムシクロリド、(1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス(インデニル) ジルコニウムシクロリド、(1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムシクロリド、(1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムシクロリド。

*あってもよい。このような一般式(III)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(III-a)

[0021]

[化6]


 R
 R'
 R''
 X
 Y
 Z

· · · (III-a)

ムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 40 (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -エチレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -メチレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、

(8)

特開2000-95808

メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

〔0024〕本発明における重合触媒においては、
(A) 成分の遷移金属化合物として、好ましくは、前記
(A-1) 成分 (BASF型錯体)、(A-2) 成分
(ヘキスト型錯体) 及び (A-3) 成分 (二重架橋型錯
36 体) の中から選ばれた少なくとも二種が用いられるが、
この場合、特に、ジルコニウム化合物と他の遷移金属化
合物との組み合わせが好適であり、ジルコニウム化合物
とハフニウム化合物の組合せがさらに好適である。

〔0025〕このような組合せの好適な例としては、ヘキスト型シリコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、BASF型シリコニウム錯体-BASF型ハフニウム錯体、ヘキスト型シリコニウム錯体-BASF型ハフニウム錯体、BASF型シリコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体、BASF型シリコニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型シリコニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型シリコニウム錯体-二重架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型シリコニウム錯体-BASF型ハフニウム触媒、二重架橋型シリコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体などが挙げられる。

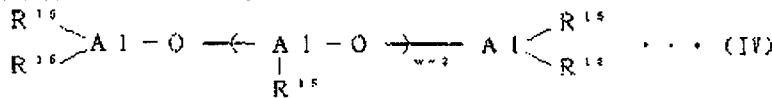
【0026】(A) 成分の遷移金属化合物として、ジルコニウム化合物と他の遷移金属化合物との組合合わせを用いた場合、混合遷移金属化合物中のジルコニウム化合物の含有量は、好ましく1.0～99.9モル%、より好ましくは5.0～99.0モル%、さらには好ましくは25.0～95.0モル%である。

(9)

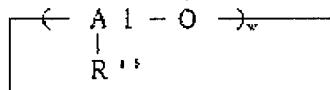
特開2000-95808

15

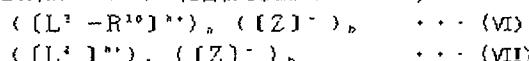
5.0モル%，特に好ましくは50.0～90.0モル%の範囲である。本発明における重合触媒においては、(B)成分として、(B-1)アルミニウムオキシ化合物及び(B-2)前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一*



【0028】(式中、R¹⁵は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、wは平均重合度を示し、通常2～5り、好ましくは2～40の整数である。なお、各R¹⁵は同じで*)



【0030】(式中、R¹⁵及びwは前記一般式(IV)におけるものと同じである。)で示される環状アルミニキサンを参拵することができる。前記アルミニキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの溶媒剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定ではなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応★



(ただし、L¹はM¹、R¹⁷R¹⁸M²、R¹⁹、C又はR²⁰M³である。)

【(VI)、(VII)式中、L¹はルイス塩基、[Z⁻]は、非配位性アニオン[Z⁻]⁻又は[Z⁻]⁻、ここで[Z⁻]⁻は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち[M' G¹ G² … G¹'] (ここで、M'は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。G¹～G¹'はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシリルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。G¹～G¹'のうち2つ以上が環を形成していてもよい。hは〔(中心金属M¹の原子価)+1〕の整数を示す。)、[Z⁻]⁻は解離能定数の逆数の対数(pK_a)が-10以下のブレ

*種が用いられる。上記(B-1)成分のアルミニウムオキシ化合物としては、一般式(IV)

【0027】

【化7】

10※も異なっていてもよい。)で示される鎖状アルミニキサン、及び一般式(V)

【0029】

【化8】

★させる方法、④テトラアルキルジアルミニキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミニキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

【0031】これらのアルミニウムオキシ化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、(B-2)成分としては、前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(VI)、

(VII)

… (VI)

… (VII)

ンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、R¹⁶は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、R¹⁷及びR¹⁸はそれぞれシクロヘンタジエニル基、置換シクロヘンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、R¹⁹は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。R²⁰はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。hは[L¹ - R¹⁶]、[L²]のイオン価数で1～3の整数、aは1以上の整数、b=(h×a)である。M¹は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、M²は、周期律表第7～12族元素を示す。)で表されるものを好適に使用することができる。

【0032】ここで、L¹の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチ

(10)

17

ルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、
N、N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-カーブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N、N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【0033】R¹の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ。R², R³の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。R⁴の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができ。R⁵の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げができる。また、M'の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, Cl, などを挙げることができ。M'の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げができる。

〔0034〕また、〔 Z^1 〕⁻、すなわち〔 M^1 G¹ G² ··· Gⁿ〕において、 M^1 の具体例としては B, A I, S I, P, As, Sb など、好ましくは B 及び A I が挙げられる。また、G¹, G² ~ Gⁿ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基など、ハログン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として p-ブルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてベンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼基などが挙げられる。

【0035】また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が-1.0以下のブレンステッド酸塩独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基 (Z^+)⁻ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン ($CF_3SO_3^-$)⁻、ビス(トリフルオロメタンスルホ

特閱2000-95808

18

ニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン($C_4O_6^{2-}$)、トリフルオロ酢酸アニオン(CF_3COO^-)、 O_2^- 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF_6^-)、フルオロスルホン酸アニオン(FSO_3^-)、クロロスルホン酸アニオン($ClSO_3^-$)、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO_3^-/SbF_5^-)、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化化
16 酸素(FSO_3^-/AsF_5^-)、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン($CF_3SO_3^-/SbF_5^-$)などを挙げることができる。

〔0036〕このような(B-2)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリーカーブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリーカーブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリーカーブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフォニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルビリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノビリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリーカーブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラカーブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム。

ウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリエチルアミン)アンモニウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸メチルアニモニウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸

リニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸
ジメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)
49 エニル)硼酸トリメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルビリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルビリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノビリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノビリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノビリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチル)フェニル]硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸

(11)

19

フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸(1,1'-シメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸銀、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラキス(ペントフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

【0037】この(B-2)成分である、該(A)成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明における重合触媒においては、この(B)成分として、(B-1)成分のみを用いてよいし、(B-2)成分のみを用いてもよく、また、(B-1)成分と(B-2)成分とを組み合わせて用いてもよい。さらに、本発明における重合触媒は、前記の(A)成分及び(B)成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、(A)成分、(B)成分及び(C)有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

【0038】ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VIII)

$R^{13}_3 \cdot AlQ_3 \cdots \cdots$ (VIII)

(式中、 R^{13} は炭素数1~10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、yは1~3の整数である)で示される化合物が用いられる。前記一般式(VIII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムシクロリド、エチルアルミニウムシクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0039】この重合触媒における(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:10⁰、より好ましくは1:10~1:10⁰の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、

特開2000-95808

20

単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、(A)触媒成分と所望により用いられる(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1~1:20000、より好ましくは1:5~1:2000、さらに好ましくは1:10~1:1000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は有機アルミニウム化合物が無効になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少い場合は充分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

【0040】本発明においては、各触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特にモルホロジー制御の点から無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの複合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 または Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

【0041】一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OH)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $MgR^{13}xX^y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{13} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 X^y はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 x は0~2、 y は0~2であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{13} 及び各 X^y はそれぞれ同一でもよく、また異なるてもよい。また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリスチレン、ポリアリートなどの重合体やスター、カーボンなどを挙げることができる。本発明において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl_2(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1~300μm、好ましくは10~200μm、より好ましくは20~100μmである。粒径が小さくと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し、密度の低下やホッ

(12)

特開2000-95808

21

バーの詰まりの原因になる。また、粗体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0042】比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる

(J. Am. Chem. Soc., 第60巻, 第309ページ(1983年)参照)。さらに、上記粗体は、通常 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いることが望ましい。触媒成分の少なくとも一種を前記粗体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び(B)触媒成分の両方を担持させるのが、モルホロジー制御、気相重合などプロセスへの適用性などの点から望ましい。

【0043】該粗体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と粗体とを混合する方法、②粗体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③粗体と(A)成分又は(B)成分あるいはその両方と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(A)成分又は(B)成分を粗体に担持させたのち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分と(B)成分との接触反応物を粗体と混合する方法、⑥(A)成分と(B)成分との接触反応に際して、粗体を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【0044】このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてよく、そのまま重合に用いてよい。また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の粗体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と粗体とさらに必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、プロピレンを常圧 $\sim 20 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 加えて、 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ で1分~2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0045】本発明においては、前記化合物(B-1)成分と粗体との使用割合は、重合比で好ましくは $1:0, 5 \sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:1 \sim 1:50$ とするのが望ましく、(B-2)成分と粗体との使用割合は、重合比で好ましくは $1:5 \sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10 \sim 1:500$ とするのが望ましい。

22

触媒成分(B)として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と粗体との使用割合が重合比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と粗体との使用割合は、重合比で、好ましくは $1:5 \sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:10 \sim 1:500$ とするのが望ましい。

【0046】該(B)成分[(B-1)成分、(B-2)成分]と粗体との使用割合、又は(A)成分と粗体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明で用いる重合触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $20 \mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると重合体の高密度が低下することがある。また、この重合触媒において、粗体 100 g 中の遷移金属量は、通常 $0.05 \sim 1.0 \text{ g}$ 、特に $0.1 \sim 2.0 \text{ g}$ であることが望ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように粗体に担持することによって工業的に有利な高い高密度と優れた粒径分布を有するプロピレン系重合体を得ることができる。

【0047】本発明のプロピレン系重合体は、前記重合触媒の存在下、プロピレンを単独重合またはエチレン及び炭素数 $4 \sim 20$ のα-オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマー(以下、コモノマーと記す。)と共に重合させて得られたものであるが、炭素数 $4 \sim 20$ のα-オレフィンとしては、例えばブテン-1、ベンゼン-1、4-メチルベンゼン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが挙げられる。プロピレン系重合体中のコモノマー含有量は $0 \sim 30 \text{ mol\%}$ の範囲内で、射出成形体、押出し成形体、フィルム成形体等の成形体に要求される物性に応じて決定される。具体的な物性としては例えば、弹性率、衝撃強度、透明性等であり、これらの物性値を要求される値とするため上記範囲でコモノマー含有量を決定する。尚、コモノマー含有量の制御は、使用するコモノマーのプロピレンに対する使用割合を変化させる定法により可能である。

【0048】本発明のプロピレン系重合体の製造方法においては、前記重合触媒の存在下、プロピレンを単独またはコモノマーと共に重合させるが、重合形式としては、回分式、連続式のいずれであってもよく、また、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法などの中から、任意の方法を採用することができる。プロピレンとコモノマーとの共重合体の構造としては、ラン

(13)

23

ランダム共重合体とブロック共重合体とがあり、ランダム共重合体は、最初からプロピレンとコモノマーとを反応系内に存在させて共重合させることにより得られる。一方、ブロック共重合体は、先ずプロピレンの単独重合を行い、同一反応系内または、他の反応槽へ移送し、引き続いてプロピレンとコモノマーとの共重合を行うことにより得られるが、この場合、共重合部のプロピレン/コモノマーのモル比は通常、9.9/1ないし4.0/6.0であり、共重合体全体での単独重合部/共重合部の重合比は通常、9.9/1ないし1.1/5.0である。また、ブロック共重合体には、同一反応系内で、先ずプロピレンとコモノマーとの共重合を行い、引き続いてコモノマーの使用比率を変更して共重合を行うことにより得られる、ランダムブロック共重合も含まれる。ブロック共重合体の場合は、何れの構造であっても、コモノマーの含有量が3.0モル%を超えない範囲で製造される。

【0049】スラリー重合又は溶液重合を実施する場合に使用する重合溶媒としては、例えばプロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカノン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロロベンゼン、シクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などがあげられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。重合条件については、重合温度は、通常-50～200°C、好ましくは-20～150°C、より好ましくは0～120°Cの範囲である。重合圧力は、通常0～200kg/cm²G、好ましくは0.1～15.0kg/cm²G、より好ましくは0.2～1.0kg/cm²Gの範囲である。また、重合時間は、通常、10秒～5時間、好ましくは30秒～3時間、より好ましくは1分～2時間の範囲である。さらに、重合触媒の使用量は、原料モノマー/前記(A)成分モル比が、好ましくは1～10³、より好ましくは10～10³となるように選ぶのが有利である。*

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad \dots (1)$$

の関係を満たし、かつ極限粘度[η]が0.1～15.0デシリットル/gの範囲にあることが必要である。

【0052】 $\log MS$ が「 $3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ 」の値より小さい場合には、溶融加工性に劣り、本発明の目的が達せられない。溶融加工性の面から、好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.57$$

より好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.46$$

更に好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.35$$

である。なお、前記溶融張力MSは、東洋精機社製キャビログラフを用い、下記の条件で測定した値である。

特開2000-95808

24

* 【0050】生成するプロピレン系重合体の極限粘度の制御（分子量の制御）は、重合触媒の各成分の使用割合や重合触媒の使用量、重合温度、重合圧力などを、前記範囲で適宜選定することにより、行うことができる。また、極限粘度の制御には、水素を添加することが常用されているが、本発明の方法においては水素を添加しないことが好ましい。水素を添加すると、成形加工性が低下することがある。本発明の方法で得られたプロピレン系重合体はアタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックのいずれのものであってもよいが、特にアイソタクチックのものが好ましい。このアイソタクチックプロピレン系重合体の場合、融点は通常80°C以上、好ましくは90°C以上、より好ましくは110°C以上、さらに好ましくは115～167°Cの範囲である。なお、この融点は、下記の方法により測定した値である。すなわち、示差走査型熱収量計（セイコー電子工業（株）製、DSC200型）を用い、室温から10°C/分の速度で200°Cまで昇温し、200°Cで3分間保持したのち、10°C/分で30°Cまで降温する。30°Cで5分間保持したのち、10°C/分で昇温し、その際に現れる融解ピークの温度を融点とする。このプロピレン系重合体は、メルトイデックスM1が0.005～1000g/10分の範囲にあるものが好ましい。このM1が0.005g/10分未満では溶融流动性が不充分であり、1000g/10分を超えると機械物性が著しく低下し、好ましくない。溶融流动性及び機械物性のバランスなどの面から、より好ましいM1は0.01～800g/10分の範囲であり、特に0.05～600g/10分の範囲が好ましい。なお、このM1は、ASTM D1238-T6に準拠し、温度230°C、荷重2.16kgの条件下測定した値である。

【0051】次に、このプロピレン系重合体は、温度230°Cにおいて測定した溶融張力MS(g)と、テトラリン溶媒中、温度135°Cにおいて測定した極限粘度[η]（デシリットル/g）とが、式(1)

$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$...	(1)
キャビラリー	:	直径2.095mm、長さ8.0mm、流入角90度
シリナー径	:	9.0mm
シリナー押出速度	:	1.0mm/分
巻取り速度	:	3.14m/分
温度	:	230°C

【0053】また、極限粘度[η]が0.1デシリットル/g未満では溶融加工性に劣るとともに、機械的強度が不充分であり、また15.0デシリットル/gを超えると溶融粘度が高く、溶融加工性が低下する。溶融加工性及び機械的強度のバランスなどの面から、この[η]としては、0.4～10.0デシリットル/gが好ましく、特に0.6～6.0デシリットル/gの範囲が好ましい。さら

(14) 特開2000-95808

25

に、このプロピレン系重合体は、グルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定したポリエチレン換算の重合平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mnが、1.4～3.0の範囲にあるものが好ましい。

【0054】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

調製例1

シリカ担持メタルアルミノキサンのn-ヘプタン懸濁液の調製

SiO_2 (フジシリシア社製、商品名:P-10) 27.1gを200°Cで2時間減圧乾燥処理し、乾燥シリカ25.9gを得た。この乾燥シリカをドライアイス/メタノール浴で-78°Cに冷却したトルエン400ミリリットル中に投入し、攪拌しながら、これに1.5モル/リットルのメタルアルミノキサントルエン溶液145.5ミリリットルを1.0時間かけて滴下ロートにより滴下した。この状態で4.0時間放置したのち、-78°Cから20°Cまで6.0時間で昇温し、さらにこの状態で4.0時間放置した。その後、20°Cから80°Cまで1.0時間で昇温し、80°Cで4.0時間放置することにより、シリカとメタルアルミノキサンとの反応を完了させた。

【0055】この懸濁液を60°Cでろ過し、得られた固形物を60°Cにて、400ミリリットルのトルエンで2回、さらに60°Cにて、400ミリリットルのn-ヘキサンで2回洗浄を実施した。洗浄後の固形物を60°Cで4.0時間減圧乾燥処理することにより、シリカ担持メタルアルミノキサン33.69gを得た。メタルアルミノキサンの担持率は23.12重量%であった。このようにして得られたシリカ担持メタルアルミノキサン全量に、n-ヘプタンを加えて全容量を500ミリリットルとし、メタルアルミノキサン濃度0.27モル/リットルの懸濁液を調製した。

【0056】調製例2

シリカ担持メタロセン触媒1の調製

調製例1で得られたシリカ担持メタルアルミノキサン懸濁液7.41ミリリットル(メタルアルミノキサン2.0ミリモル)を、乾燥塩素置換容器に採取し、n-ヘプタン20ミリリットルを加えて攪拌した。この懸濁液に、遷移金属化合物として、rac-(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド[rac-Et₂(Ind)₂HfCl₂]のトルエン溶液2.0マイクロモル及びrac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)シルコニウムジクロリド[rac-Me₂Si(2-Me-4,5-Benzind)₂HfCl₂]のトルエン溶液2.0マイクロモルを添加し、室温で0.5時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、

26

固体触媒成分を沈降させ、沈降した固体触媒成分が赤色であり、溶液は無色透明であることを確認した。このようにして、シリカ担持メタロセン触媒1を調製した。

【0057】調製例3

シリカ担持メタロセン触媒2の調製

調製例2において、rac-Me₂Si(2-Me-4,5-Benzind)₂HfCl₂の代わりに、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)シルコニウムジクロリド

19 [rac-Me₂Si(2-Me-Phind)₂HfCl₂]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒2を調製した。

調製例4

シリカ担持メタロセン触媒3の調製

調製例2において、rac-Me₂Si(2-Me-4,5-Benzind)₂HfCl₂の代わりに、rac-(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)シルコニウムジクロリド(rac-Et₂(Ind)₂HfCl₂)を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒3を調製した。

【0058】調製例5

シリカ担持メタロセン触媒4の調製

調製例2において、rac-Et₂(Ind)₂HfCl₂の代わりに、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジクロリド[rac-Me₂Si(2-Me-4-Phind)₂HfCl₂]を用い、かつrac-Me₂Si(2-Me-4,5-Benzind)₂HfCl₂の代わりに、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)シルコニウムジクロリド[rac-Me₂Si(2-Me-4-Phind)₂ZrCl₂]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒4を調製した。

調製例6

シリカ担持メタロセン触媒5の調製

調製例2において、rac-Et₂(Ind)₂HfCl₂の代わりに、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフニウムジクロリド[rac-Me₂Si(2-Me-4,5-Benzind)₂HfCl₂]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒5を調製した。

【0059】調製例7

シリカ担持メタロセン触媒6の調製

調製例2において、rac-Et₂(Ind)₂HfCl₂の代わりに、rac-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフニウムジクロリド[rac-Me₂Si(2-Me-4,5-Benzind)₂HfCl₂]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒6を調製した。

(15)

27

4, 5-Benzoind₂HfCl₂]を用い、かつrac-Me₂Si(2-Me-4, 5-Benzoind₂ZrCl₂)の代わりに、rac-ジメチルシランジイルーピス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド[rac-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒6を調製した。

調製例8

シリカ担持メタロセン触媒7の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、rac-ジメチルシランジイルーピス-1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド[rac-Me₂Si(2-Me-4, 5-Benzoind₂ZrCl₂)]のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒7を調製した。

【0060】調製例9

シリカ担持メタロセン触媒8の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、rac-ジメチルシランジイルーピス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド[rac-Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂]のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒8を調製した。

調製例10

シリカ担持メタロセン触媒9の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、rac-(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド[rac-Et₂(Ind)₂ZrCl₂]のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒9を調製した。

【0061】調製例11

シリカ担持メタロセン触媒10の調製

調製例1で得られたシリカ担持メチルアルミニノキサン懸

特開2000-95808

28

濁液をメチルアルミニノキサン相当0.8ミリモル、乾燥塩素鋼換器に採取した。これに乾燥窒素雰囲気下、n-ヘプタン2リミリットルを加えて攪拌した。この懸濁液に、遷移金属化合物として、rac-ジメチルシランジイルーピス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドを5マイクロモル及びrac-(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを2マイクロモルのトルエン溶液を添加し、室温で30分間攪拌した。このようにして、シリカ担持メタロセン触媒10を調製した。

【0062】実施例1

攪拌装置付き1.4リットルステンレス製耐圧オートクレーブを80°Cに加热し、充分に減圧乾燥したのち、乾燥窒素で大気圧に戻し、室温まで降温した。このオートクレーブに、乾燥窒素氣流下、乾燥脱酸素n-ヘプタン400ミリリットルと、トリイソブチルアルミニウム(トルエン溶液)0.7ミリモルを投入し、500 rpmで攪拌を開始し、50°Cまで5分で昇温したのち、さらに5分間攪拌した。これに、調製例2で調製したシリカ担持メタロセン触媒1を投入し、60°Cまで昇温したのち、プロピレン7.0 kg/cm² Gで連続的に供給し、2.0時間重合を実施した。反応終了後、少量のメタノールで触媒を失活し、ろ過乾燥処理してポリプロピレン40.13 gを得た。このポリプロピレンについて、メルトイントラックスM1、極限粘度[η]、溶融張力MS、融点Tmを明細書本文に記載した方法に従って求め、評価した。結果を反応条件と共に第1表に示す。

【0063】実施例2～7及び比較例1～3

実施例1において、第1表に示すシリカ担持メタロセン触媒を用い、第1表に示す反応条件にてプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンの評価結果を第1表に示す。

【0064】

【表1】

(15)

特開2000-95808

29

30

第 1 表-1

	反応条件				
	シリカ担持メタロセン触媒		圧力 (kg/ cm ²)	温度 (°C)	時間 (hr)
	種類	遷移金属成分			
実 施 例	1 触媒1	A-1-Zr A-3-Hf	7.0	60	2.0
	2 触媒2	A-2-Zr A-3-Hf	7.0	70	1.5
実 施 例	3 触媒3	A-3-Zr A-3-Hf	7.0	50	3.0
	4 触媒4	A-2-Zr A-2-Hf	7.0	60	2.0
実 施 例	5 触媒5	A-1-Zr A-1-Hf	7.0	60	2.0
	6 触媒6	A-2-Zr A-1-Hf	7.0	60	1.5
実 施 例	7 触媒7	A-1-Zr	7.0	60	2.0
	8 触媒8	A-2-Zr	7.0	60	2.0
比 較 例	9 触媒9	A-3-Zr	7.0	50	3.0

【0065】〔注〕

A-1-Zr: rac-ジメチルシランジイル-ビス
-1-(2-メチル-4、5-ベンゾインデニル)ジル
コニウムジクロリド

A-1-Hf: rac-ジメチルシランジイル-ビス
-1-(2-メチル-4、5-ベンゾインデニル)ハフ
ニウムジクロリド

A-2-Zr: rac-ジメチルシランジイル-ビス
-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコ
ニウムジクロリド

A-2-Hf: rac-ジメチルシランジイル-ビス
-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニ
ウムジクロリド

A-3-Zr: rac-(1,2'-エチレン)
(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニ
ウムジクロリド

A-3-Hf: rac-(1,2'-エチレン)

(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウ
ムジクロリド

【0066】

【表2】

第 1 表-2

	ポリプロピレン			
	収量 (g)	M.I (g/10 分)	(η) (dl/g)	T _m (°C)
実 施 例	1 40.13	2.09	2.19	144.9
	2 182.3	0.48	2.79	149.1
実 施 例	3 16.7	1.61	2.08	135.7
	4 229.8	0.77	2.65	143.3
実 施 例	5 61.5	4.11	2.02	145.7
	6 68.8	0.24	3.01	148.0
比 較 例	7 76.0	0.02	2.80	148.4
	1 35.4	4.11	2.02	145.6
比 較 例	2 192.8	0.30	3.24	147.6
	3 15.1	1.93	1.89	135.6

【0067】

【表3】

(17)

特開2000-95808

31
第 1 表-3

		ポリプロピレン		
		M S (g)	log M S	A
実 例	1	2.8	0.447	0.399
	2	6.5	0.813	0.733
	3	4.3	0.693	0.328
	4	5.3	0.724	0.662
	5	2.0	0.301	0.288
	6	8.0	0.903	0.837
	7	6.8	0.820	0.737
比 較 例	1	0.4	-0.398	0.288
	2	5.4	0.732	0.938
	3	0.6	-0.222	0.910

【0068】(注) A = 3.17 × log [η] - 0.68

【0069】実施例8

攪拌装置付き1.6リットルステンレス製耐圧オートクレーブを80°Cに加熱し、充分に減圧乾燥したのち、乾燥窒素で大気圧に戻し、室温まで降温した。このオートクレーブに、乾燥窒素雰囲気下、乾燥過酸素したヨークサン400ミリリットルとトリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルを投入し、500rpmで攪拌を開始し、

32

特開2000-95808

10分間この状態を保持した。次に反応温度を55°Cとし、プロピレンを3.1ノルマルリットル/分、エチレンを0.15ノルマルリットル/分の流量でオートクレーブに流入させ、圧力が7.5kg/cm²Gとなるよう調整し、モノマーを流通させた。これに、調製例11で調製したシリカ担持メタセン触媒10を全量、触媒投入ラインからオートクレーブ内に導入し、共重合を開始した。重合圧力、重合温度が設定値となるよう制御しつつ、60分間重合を実施した後、モノマーの供給を停止し、未反応ガスを脱圧により除去し、メタノールに反応混合物を投入し、ろ過により、プロピレン/エチレン共重合体を回収した。乾燥後の共重合体の收率は115gであった。この共重合体の屈限粘度[η]は1.50dl/g、融点T_mは135°C、メルトインデックスM₁は9.2g/10分、溶融張力MSは1.8gであり、NMR解析で得られたエチレン含有量は1.5モル%であった。また、A = 3.17 × log [η] - 0.68の値は-0.122であり、log MSは0.255であった。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、溶融張力が高く、成形加工性に優れ、発泡成形、シート成形、ブロー成形などに適用でき、特に大型ブロー成形や厚物発泡体などの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造することができる。